

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
14. Juli 2005 (14.07.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/063023 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **A01N 47/40 //** (A01N 47/40, 47:04, 43:653)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/014287
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
15. Dezember 2004 (15.12.2004)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
103 60 836.2 23. Dezember 2003 (23.12.2003) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **LANXESS DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE]**; 51369 Leverkusen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **JAETSCH, Thomas [DE/DE]**; Merlostr. 22, 50668 Köln (DE). **BRUNS, Rainer [DE/DE]**; Walter-Flex-Str. 9, 51373 Leverkusen (DE). **SPETMANN, Peter [DE/DE]**; Doerperhofstr. 35, 47800 Krefeld (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **LANXESS DEUTSCHLAND GMBH**; 51369 Leverkusen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

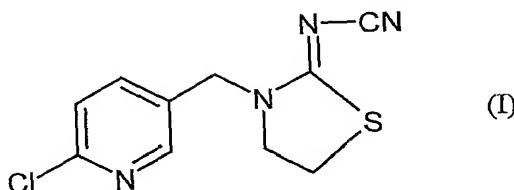
— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 2005/063023 A1

(54) Title: MEANS FOR PROTECTING AGAINST TECHNICAL MATERIALS

(54) Bezeichnung: MITTEL ZUM SCHUTZ VON TECHNISCHEN MATERIALIEN



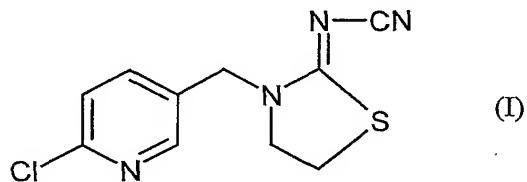
(57) Abstract: A compound of formula (I) with metal salts or acid addition compounds particularly suitable for protecting technical material against insect attacks or destruction thereby.

(57) Zusammenfassung: Die Verbindung der Formel (I) deren Metallsalze oder Säureadditionsverbindungen eignet sich hervorragend zum Schutz von technischen Materialien vor Befall und/oder Zerstörung durch Insekten.

Mittel zum Schutz von technischen Materialien

Die Anmeldung betrifft die Verwendung der Verbindung 1-(2-Chlor-5-pyridylmethyl)-2-cyan-iminothiazolidin (Thiacloprid) als Mikrobizid zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall und Zerstörung durch Insekten. Die Verbindung Thiacloprid ist bekannt aus EP-A 235 725  
5 und wird dort als zum Schutz von Pflanzen geeignet beschrieben.

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist die Verwendung von Thiacloprid der Formel (I)



dessen Metallsalzen oder Säureadditionsverbindungen als Mikrobizid zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall und Zerstörung durch Insekten.

- 10 Das Pyridinderivat kann nicht nur in Form der freien Base sondern auch in Form eines Metallsalz-Komplexes oder als Säureadditions-Salz vorliegen. Als Metallsalz kommen vorzugsweise Salze von Metallen der II. bis IV. Hauptgruppe und der I. und II. sowie IV. bis VII. Nebengruppe des Periodensystems in Frage, wobei Kupfer, Zink, Mangan, Magnesium, Zinn, Eisen, Calcium, Aluminium, Blei, Chrom, Kobalt und Nickel, beispielhaft genannt seien.
- 15 Als Anionen der Salze kommen solche in Betracht, die sich vorzugsweise von folgenden Säuren ableiten: Halogenwasserstoffsäuren, wie z.B. Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure, ferner Phosphorsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure.

- 20 Die Metallsalz-Komplexe des Pyridinderivats können in einfacher Weise nach üblichen Verfahren erhalten werden, so z.B. durch Lösen des Metallsalzes in Alkohol, z.B. Ethanol und Hinzufügen zum Thiacloprid. Man kann Metallsalz-Komplexe in bekannter Weise, z.B. durch Abfiltrieren isolieren und gegebenenfalls durch Umkristallisieren reinigen.

- Zur Herstellung von Säureadditionssalzen des Pyridinderivates kommen vorzugsweise folgende Säuren in Frage: Die Halogenwasserstoffsäuren, wie z.B. Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure, insbesondere Chlorwasserstoffsäure, ferner Phosphorsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, mono- und bifunktionelle Carbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren, wie z.B. Essigsäure, Propionsäure, 2-Ethylhexansäure, Buttersäure, Mandelsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, 2-Hydroxy-ethan-dicarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Weinsäure, Citronensäure, Salicylsäure,

Sorbinsäure, Milchsäure sowie Sulfonsäuren, wie z.B. p-Toluolsulfonsäure, p-Decyl-phenylsulfonsäure, p-Dodecyl-phenylsulfonsäure, 1,4-Naphthalindisulfonsäure, Alkansulfonsäuren, Benzoesäure und gegebenenfalls substituierte Benzoësäuren.

Die Säureadditions-Salze der Verbindungen können in einfacher Weise nach üblichen Salzbildungsmethoden, z.B. durch Lösung einer Verbindung in einem geeigneten inerten Lösungsmittel und Hinzufügen der Säure, z.B. Chlorwasserstoffsäure, erhalten werden und in bekannter Weise, z.B. durch Abfiltrieren, isoliert und gegebenenfalls durch Waschen mit einem inertem organischen Lösungsmittel gereinigt werden.

Überraschenderweise zeigt die Verbindung der Formel (I) eine besonders hohe insektizide Wirkung gegen Holz und Kunststoff zerstörenden Insekten wie z.B.

A: Hautflügler:

*Sirex juvencus*

*Urocerus augur*

*Urocerus gigas*

15 *Urucerus gigas taignus*

B: Käfer:

*Anobium punctatum*

*Apate monachus*

*Bostrychus capucins*

20 *Chlorophores pilosus*

*Dendrobium pertinex*

*Dinoderus minutus*

*Ernobius mollis*

*Heterobostrychus brunneus*

25 *Hylotrupes bajulus*

*Lyctus africanus*

*Lyctus Brunneus*

*Lyctus linearis*

*Lyctus planicollis*

30 *Lyctus pubescens*

*Minthea rugicollis*

*Priobium carpini*

*Ptilinur pecticornis*

Sinoxylon spec.  
Trogoxylon aequale  
Trypto dendron spec.  
Xestobium rufovillosum  
5 Xyleborus spec.

C: Termiten:  
Coptotermes formosanus  
Cryptotermes brevis  
Heterotermes indicola  
10 Kalotermes flavicollis  
Mastotermes darwiniensis  
Reticulitermes flavipes  
Reticulitermes lucifugus  
Reticulitermes santonensis  
15 Zootermopsis nevadensis

Die Menge an einzusetzendem Wirkstoff (I) ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten und dem zu schützenden Material abhängig. Die optimale Einsatzmenge kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen ist es jedoch ausreichend, 0,00005 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,0005 bis 0.1 Gew.-% des Wirkstoffs (I), bezogen auf das zu schützende  
20 Material, einzusetzen.

Die bisher im Holzschutz eingesetzten Insektizide – Organophosphorester (z. B. Phoxim, Chlorpyrifos), synthetische Pyrethroide (z. B. Permethrin, Cyfluthrin, Bifenthrin), IGRs (Insect Growth Inhibitors; z.B. Flufenoxuron, Fenoxy carb), Nitroimine (z.B. Clothianidin, Imidacloprid) – zeichnen sich durch mindestens einen der folgenden Nachteile aus:

- 25 a) generelle schwache Wirksamkeit  
b) Wirksamkeitslücken  
c) Hohe akute Toxizität  
d) Schlechte Wetterbeständigkeit, z. B. gegen Auswaschung  
e) Unausgeglichenes Wirksamkeitsspektrum

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass der Wirkstoff der Formel (I) bei einer vergleichsweise niedrigen akuten Toxizität eine besonders hohe insektizide Wirkung sowohl gegen holzzerstörende Käfer als auch gegen Holz- und Kunststoff-zerstörende Termiten besitzt. Weiterhin wurde unerwartet gefunden, dass die hohe Wirksamkeit nach sehr intensiven Auswaschprüfungen  
5 gemäß der Europäischen Standard-Testmethode EN 84 nicht nachlässt.

Der Wirkstoff der Formel (I) kann als solcher, in Form von Konzentraten oder allgemein üblichen Formulierungen wie Pulver, Granulate, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Pasten angewendet werden.

Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch  
10 vermischen des Wirkstoffes der Formel (I) mit mindestens einem Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Binde- oder Fixiermittel, Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.

Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommen organisch-chemische Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische und/oder ein polares organisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische und/oder ein öliges bzw. ölartiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser mit gegebenenfalls einem Emulgator und/oder Netzmittel in Frage. Als übliche schwerflüchtige wasserunlösliche ölige oder ölartige Lösungsmittel werden vorzugsweise die jeweiligen Mineralöle/mineralölhaltige Lösungsmittelgemische oder deren Aromatenfraktionen  
15 verwendet. Vorzugsweise seien Testbenzin, Petroleum oder Alkylbenzole genannt, daneben Spindelöl und Monochlornaphthalin. Die Siedebereiche dieser schwerflüchtigen Lösemittel (gemische) überschreiten den Bereich von ca. 170°C bis maximal 350°C.

Die vorbeschriebenen schwerflüchtigen ölichen oder ölartigen Lösungsmittel können teilweise durch leichter flüchtige organisch-chemische Lösungsmittel ersetzt werden.

25 Zur Herstellung eines Holzschutzmittels wird vorzugsweise ein Teil des oben beschriebenen Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches durch ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ersetzt. Vorzugsweise gelangen dabei Lösungsmittel, die Hydroxylgruppen, Estergruppen, Ethergruppen oder Gemische dieser Funktionalität enthalten, zum Einsatz. Beispielhaft seien Ester oder Glykolether genannt. Als Bindemittel werden erfindungsgemäß verstanden: Wasserverdünnbare bzw. in organisch-chemischen Lösungsmitteln lösliche, dispergier- oder emulgierbare Kunstharze, bindende trocknende Öle, z.B. auf Basis von Acrylharzen, Vinylharzen, Polyester harzen, Polyurethanharzen, Alkydharzen, Phenolharzen,

Kohlenwasserstoffharzen, Silikonharzen. Das benutzte Bindemittel kann als Lösung, Emulsion oder Dispersion eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Gemische aus Alkydharzen und trocknendem pflanzlichen Öl verwendet. Besonders bevorzugt sind Alkydharze mit einem Ölanteil zwischen 45 und 70 %.

- 5 Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittel(gemisch) oder ein Weichmacher(gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. Ausfällung vorbeugen. Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30 % des Bindemittels (bezogen auf 100 % des eingesetzten Bindemittels).

Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen der Phthalsäureester wie Dibutyl-, Dioc-  
10 tyl- oder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat und Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glyce-  
rinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.

Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z.B. Polyvinylmethylether oder Ketonen sie Benzophenon, Ethylenbenzophenon.

- 15 Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommt vorzugsweise Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der obengenannten Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.

Der Wirkstoff der Formel (I) bzw. diesen enthaltende Mittel bzw. Konzentrate werden vorzugsweise zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen sowie von Kunststoffen gegen Befall und Zerstörung durch Insekten, insbesondere im tropischen Holzschutz eingesetzt.  
20

Der Begriff "Holz" soll im Sinne der vorliegenden Erfindung Massivholz, Holzprodukte und Holzverbundstoffe wie beispielsweise Rundholz, Schnittholz, Konstruktionsholz, Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzzäune, Holzverkleidungen, Holzfenster und -türen, Sperrholz,  
25 Spanplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte, die ganz allgemein beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden, umfassen.

Unter "Kunststoffen" sind insbesondere Polyvinylchlorid (PVC), Polystyrol, Polyurethan, Polyethylen, Polypropylen und Polyester zu verstehen.

Ein besonders effektiver Holzschutz kann durch den Einsatz großtechnischer Imprägnierverfahren,  
30 z.B. Vakuum, Doppelvakuum oder Druckverfahren, erzielt werden.

Der Wirkstoff der Formel (I) kann gegebenenfalls in Kombination mit mindestens einem anderen Wirkstoff aus der Reihe der Insektizide oder der Fungizide zur Vergrößerung des Wirksppektrums oder Erzielung besonderer Effekte, wie z.B. dem zusätzlichen Schutz vor holzzerstörenden Pilzen, eingesetzt werden. Hierbei bevorzugte Mischungspartner sind z.B. die folgenden Verbindungen  
5 aus der Reihe der Fungizide:

Sulfenamide wie Dichlofluanid, Tolyfluanid, Folpet, Fluorfolpet;

Benzimidazole wie Carbendazim, Benomyl, Fuberidazole, Thiabendazole oder deren Salze;

Thiocyanate wie Thiocyanatomethylthiobenzothiazol, Methylenbisthiocyanat;

Quartäre Ammoniumverbindungen und Guanidine wie Benzalkoniumchlorid,

10 Benzylidimethyltetradecylammoniumchlorid, Benzylidimethylodecylammoniumchlorid,  
Dichlorbenzyl-dimethyl-alkyl-ammoniumchlorid, Didecyldimethylammoniumchlorid, Diethyl-  
dimethyl-ammoniumchlorid, N-Hexadecyl-trimethyl-ammoniumchlorid, Didecyl-methyl-  
poly(oxyethyl)-ammoniumpropionat

Morpholinderivate wie Tridemorph, Fenpropimorph, Azole wie Cyproconazole, Ipconazole,  
15 Epoxyconazole, Fluquinconazole, Triadimefon, Triadimenol, Bitertanol, Tebuconazole,  
Propiconazole, Azaconazole, Hexaconazole, Prochloraz, Bromuconazole, Metconazole,  
Penconazole, Clotimazole, Climbazole, Imizalil,Iododerivate wie Diiodmethyl-o-tolylsulfon, 3-Iod-  
2-propinyl-n-butylcarbamat, 3-Iod-2-propinyl-n-hexylcarbamat, 3-Iod-2-propinyl-cyclohexyl-  
carbamat, 3-Iod-2-propinyl-phenylcarbamat, Phenolderivate wie Tribromphenol, Tetrachlorphenol,  
20 3-Methyl-4-chlorphenol, Dichlorophen, o-Phenylphenol, 2-Benzyl-4-chlorphenol;

Iothiazolinone wie N-Methylithiazolin-3-on, 5-Chloro-N-methyl-ithiazolin-3-on, 4,5-Di-  
chloro-N-octylithiazolin-3-on, N-Octyl-ithiazolin-3-on,Benzisothiazolinone, 4,5-Trimethylen-  
N-methylithiazol-3-on;

Methoxyacrylate wie Azoxystrobin, Trifloxystrobin;

25 Pyridine wie 1-Hydroxy-2-pyridinthion (und ihre Na-, Fe-, Mn-, Zn-Salze) Tetrachlor-4-methyl-  
sulfonylpyridin;

Metallseifen wie Zinn-, Kupfer-, Zinknaphthenat, -octoat, -2-ethylhexanoat, -oleat, -phosphat,  
-benzoat;

Metallsalze und -oxide wie Tributylzinnoxid, Cu<sub>2</sub>O, CuO, ZnO, CuSO<sub>4</sub>, CuCl<sub>2</sub>, Kupferborate, Kupferfluorsilikate, Natriumdichromat, Kaliumdichromat, Kupferhydroxycarbonat; Tris-N-(cyclohexyldiazeniumdioxy)-aluminium, N-(Cyclohexyldiazeniumdioxy)-tributylzinn bzw. K-Salze, Bis-N-(cyclohexyldiazeniumdioxy)-kupfer;

- 5 Dialkyldithiocarbamate wie Na- und Zn-Salze von Dialkyldithiocarbamaten, Tetramethylthiuramdisulfid;

Nitrile wie 2,4,5,6-Tetrachlorisophthalidinitril;

Benzthiazole wie 2-Mercaptobenzothiazol;

Benzthiophene wie Bethoxazin;

- 10 Chinoline wie Quinoxyfen, 8-Hydroxychinolin und deren Cu-Salze;

Borverbindungen wie Borsäure, Borsäureester, Borax.

Als mögliche Insektizide seien genannt:

Acetamiprid, Allethrin, Alpha-cypermethrin, Beta-cyfluthrin, Bifenthrin, Bioallethrin, 4-Chlor-2-(2-chlor-2-methylpropyl)-5-[(6-iod-3-pyridinyl)methoxy]-3(2H)-pyridazinone (CAS-RN:

- 15 120955-77-3), Chlorfenapyr, Chlorpyrifos, Clothianidin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Ethofenprox, Fenoxycarb, Fipronil, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Imidacloprid, Nitopenpyram, Permethrin, Pyriproxyfen, Silafluofen, Tebufenozone, Thiamethoxam, Tralomethrin, Triflumuron.

Bevorzugt sind Wirkstoffkombinationen mit folgenden Insektiziden:

- 20 Alpha-cypermethrin, Bifenthrin, Chlorfenapyr, Clothianidin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Fipronil, Imidacloprid, Permethrin, Thiamethoxam.

Insbesondere bevorzugt sind Wirkstoffkombinationen mit folgenden Insektiziden:

Alpha-cypermethrin, Bifenthrin, Chlorfenapyr, Cypermethrin, Fipronil, Imidacloprid, Permethrin, Thiamethoxam.

- 25 Besonders bevorzugte Mischungspartner sind:

Azaconazole, Cyproconazole, Fluquinconazole, Hexaconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Triadimenol, Triadimefon, Imazalil, Prochloraz, Dichlofuanid, Tolyfluanid, Thiabendazole,

Fenpropimorph, Tridemorph, Bethoxazin, Thiocyanatomethylthiobenzothiazol, Benzalkoniumchlorid, Didecyldimethylammoniumchlorid, Didecyl-methyl-poly(oxyethyl)-ammoniumpropionat, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamat, Trifloxytrobin.

Insbesondere bevorzugte Mischungspartner sind:

- 5 Cyproconazole, Fluquinconazole, Tebuconazole, Triadimefon, Prochloraz, Tolyfluanid, Bethoxazin, Benzalkoniumchlorid, Didecyldimethylammoniumchlorid, Didecyl-methyl-poly-(oxyethyl)-ammoniumpropionat, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamat.

Die zum Schutz von technischen Materialien, insbesondere von Holz und Kunststoffen erfindungsgemäß verwendeten insektiziden Mittel oder Konzentrate enthalten 0,00001 bis 20 Gew.-%, 10 bevorzugt 0,0001 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,001 bis 1 Gew.-% mindestens eines insektiziden Wirkstoffs, wobei 50 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 80 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 90 bis 100 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 98 bis 100 Gew.-% an insektizidem Wirkstoff aus dem Wirkstoff der Formel (I) besteht.

15 Die erfindungsgemäßen Mittel können mindestens einen weiteren Wirkstoff aus der Reihe der oben genannten Fungizide in einer Menge von 0,01 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 25 Gew.-% enthalten.

Die erfindungsgemäßen Mittel ermöglichen in vorteilhafter Weise, die bisher verfügbaren insektiziden Mittel durch effektivere zu ersetzen. Sie zeigen eine gute Stabilität und haben in vorteilhafter Weise ein breites Wirkungsspektrum.

**Beispiele****Beispiel 1** (Imprägniermittel)

0.025 % Thiacloprid, 0.6 % Tebuconazole, 2.67 % Alkydharz, 96.705 % Toluol

**Beispiel 2** (Grundierung)

5    0,01 % Thiacloprid, 0.45 % Dichlofluanid, 10 % Alkydharz, 6 % Dowanol DPM, 83,54 %  
Testbenzin

**Beispiel 3** (Emulgierbares Konzentrat)

0.5 % Thiacloprid, 5 % Tebuconazole, 35 % Texanol, 32 % Emulgator, 27.5 % Cyclohexanon

**Tabelle 1:** Vergleichende Wirksamkeits-Grenzwerte gegen Termiten (EN 117) und holzzerstörende Käfer (EN 46) geprüft nach Europäischen Standard-Testmethoden

Prüfinsekt		Thiacloprid	Cyfluthrin	Fenoxy carb
<i>Reticulitermes santonensis</i> (Termiten)				
EN 117 1) (ohne Belastung)		< 1 g/m <sup>3</sup>	n.t.	unwirksam gegen Termiten
EN 117 (mit EN 84 <sup>2</sup> )		< 1 g/m <sup>3</sup>	10 - 20 g/m <sup>3</sup>	
<i>Hylotrupes bajulus</i> (Hausbock)				
EN 46 <sup>3</sup> (ohne Belastung)		< 0,01 g/m <sup>2</sup>	< 0,006 g/m <sup>2</sup>	0,005 g/m <sup>2</sup>
EN 46 (mit EN 84)		< 0,01 g/m <sup>2</sup>	< 0,006 g/m <sup>2</sup>	0,050 g/m <sup>2</sup>

1) EN 117 Holzschutzmittel; Bestimmung der Grenze der Wirksamkeit gegenüber Reticulitermes santonensis De Feytaud (Laboratoriumsverfahren)

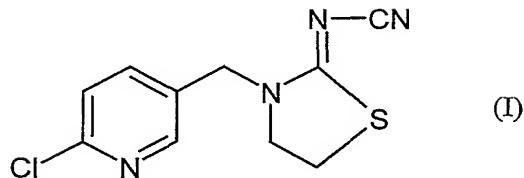
2) EN 84 Holzschutzmittel; Beschleunigte Alterung von behandeltem Holz vor biologischer Prüfung - Auswaschbeanspruchung

3) EN 46 Holzschutzmittel; Bestimmung der vorbeugenden Wirkung gegenüber Eilarven von Hylotrupes bajulus (L.) (Laboratoriumsverfahren)

4) EN 73 Holzschutzmittel; Beschleunigte Alterung von behandeltem Holz vor biologischen Prüfungen - Verdunstungsbeanspruchung

**Patentansprüche**

1. Verwendung der Verbindung der Formel (I)



deren Metallsalze oder Säureadditionsverbindungen als Insektizid zum Schutz von  
5 technischen Materialien vor Befall und/oder Zerstörung durch Insekten.

2. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als technisches Material Holz, Holzverbundstoffe, Holzwerkstoffe und Kunststoffe geschützt werden.
3. Mittel zum Schutz von technischen Materialien enthaltend eine Verbindung der Formel (I) nach Anspruch 1 oder deren Metallsalze oder Säureadditionsverbindungen und mindestens 10 ein Lösungs- oder Verdünnungsmittel sowie gegebenenfalls Verarbeitungshilfsmittel.
4. Mittel gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein weiterer antimikrobiell wirksamer Stoff enthalten ist.
5. Mittel gemäß wenigstens einem der Ansprüche 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 15 ein weiterer antimikrobiell wirksamer Stoff aus der Reihe der Fungizide und Insektizide enthalten ist.
6. Mittel gemäß wenigstens einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als biozider Wirkstoff 0,00001 bis 20 Gew.-% mindestens eines Insektizids enthalten ist, wobei das Insektizid zu 50 bis 100 Gew.-% aus dem Wirkstoff der Formel (I) besteht.
7. Verwendung eines Mittels gemäß wenigstens einem der Ansprüche 3 bis 6 zum Schutz 20 von technischen Materialien vor Befall und/oder Zerstörung durch Insekten.
8. Verfahren zum Schutz von Holz und Kunststoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man das Holz oder den Kunststoff mit einer Verbindung der Formel (I) nach Anspruch 1 behandelt.
9. Holz und Kunststoffe dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1 enthalten.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2004/014287

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A01N47/40

//(A01N47/40, 47:04, 43:653)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, BIOSIS

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99/65313 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; ERDELEN, CHRISTOPH; ANDERSCH, WOLFRAM; STENZ) 23 December 1999 (1999-12-23) page 1, lines 4-7 page 26, lines 15-20 page 30, line 30 – page 32, line 7 page 32, line 19 – page 35, line 16 page 35, lines 18,19 page 35, lines 21-30 -----	1-9
X	WO 03/015515 A (BAYER CROPSCIENCE AG; WACHENDORFF-NEUMANN, ULRIKE; MAULER-MACHNIK, AST) 27 February 2003 (2003-02-27) page 1, paragraph 4 – page 4, line 10 page 28, line 10 – page 30, line 2 ----- -/-	1-9

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## ° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 April 2005

Date of mailing of the international search report

29/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL – 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Marie, G

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2004/014287

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/56156 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; BRETSCHNEIDER, THOMAS; FISCHER, REINER; ERDE) 28 September 2000 (2000-09-28) page 1, lines 4-7 page 17; compounds IIA, IIK page 37, line 25 – page 39, line 2 page 39, lines 14-16 claims 1-6 -----	1-9
X	WO 03/070000 A (BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT; ANDERSCH, WOLFRAM; ERDELEN, CHRI) 28 August 2003 (2003-08-28) claims 1-5 page 22, line 14 – page 23, line 21 page 24, lines 1-16 -----	1-9
X	WO 02/056691 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; BRETSCHNEIDER, THOMAS; FUCHS, RAINER; ANDERS) 25 July 2002 (2002-07-25) page 16, line 20 – page 17, line 6 page 32, line 28 – page 34, line 31 -----	1-9
X	CA 2 086 351 A1 (MILES INC) 10 July 1993 (1993-07-10) page 1, lines 4-6 page 11, lines 20-25 example 12; compound G page 48; table 12 -----	1-9

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2004/014287

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 9965313	A	23-12-1999	DE AT AU AU BR CA CN DE WO EP JP NO NZ TR US US US ZA	19829075 A1 278322 T 752045 B2 4607099 A 9911348 A 2335144 A1 1305345 A ,C 59910754 D1 9965313 A1 1089626 A1 2002518302 T 20006327 A 508884 A 200003701 T2 2003149080 A1 6436968 B1 2005026962 A1 200006978 A	23-12-1999 15-10-2004 05-09-2002 05-01-2000 13-03-2001 23-12-1999 25-07-2001 11-11-2004 23-12-1999 11-04-2001 25-06-2002 14-02-2001 25-10-2002 21-05-2001 07-08-2003 20-08-2002 03-02-2005 24-05-2001	
WO 03015515	A	27-02-2003	DE BR CA EG WO EP HU JP MX US	10140108 A1 0211973 A 2457570 A1 23362 A 03015515 A1 1423003 A1 0401319 A2 2004538325 T PA04001321 A 2005009703 A1	06-03-2003 21-09-2004 27-02-2003 31-01-2005 27-02-2003 02-06-2004 28-09-2004 24-12-2004 20-05-2004 13-01-2005	
WO 0056156	A	28-09-2000	DE AT AU AU BR CN DE EG WO EP ES JP MX NZ PT TR US US ZA	19913174 A1 241904 T 760003 B2 3166800 A 0009284 A 1345182 A ,C 50002452 D1 23116 A 0056156 A1 1164847 A1 2194707 T3 2002539228 T PA01009564 A 514361 A 1164847 T 200102705 T2 2004082650 A1 6716874 B1 200106801 A	28-09-2000 15-06-2003 08-05-2003 09-10-2000 22-01-2002 17-04-2002 10-07-2003 28-04-2004 28-09-2000 02-01-2002 01-12-2003 19-11-2002 04-06-2002 30-05-2003 31-10-2003 22-04-2002 29-04-2004 06-04-2004 19-08-2002	
WO 03070000	A	28-08-2003	DE AU BR CA WO EP	10207242 A1 2003206870 A1 0307834 A 2476818 A1 03070000 A1 1478234 A1	04-09-2003 09-09-2003 07-12-2004 28-08-2003 28-08-2003 24-11-2004	
WO 02056691	A	25-07-2002	DE	10134720 A1	25-07-2002	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2004/014287

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 02056691	A	BR	0206550 A	22-06-2004
		CN	1487790 A	07-04-2004
		EG	23181 A	30-06-2004
		WO	02056691 A1	25-07-2002
		EP	1359803 A1	12-11-2003
		JP	2004521888 T	22-07-2004
		US	2004063703 A1	01-04-2004
		ZA	200305484 A	06-09-2004
CA 2086351	A1 10-07-1993	AU	652682 B2	01-09-1994
		AU	3101893 A	15-07-1993
		BR	9300040 A	05-10-1993
		CN	1080474 A ,C	12-01-1994
		JP	5345704 A	27-12-1993
		ZA	9300127 A	16-08-1993

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP2004/014287

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
**IPK 7 A01N47/40**  
**//(A01N47/40, 47:04, 43:653)**

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
**IPK 7 A01N**

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, BIOSIS**

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99/65313 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; ERDELEN, CHRISTOPH; ANDERSCH, WOLFRAM; STENZ) 23. Dezember 1999 (1999-12-23) Seite 1, Zeilen 4-7 Seite 26, Zeilen 15-20 Seite 30, Zeile 30 – Seite 32, Zeile 7 Seite 32, Zeile 19 – Seite 35, Zeile 16 Seite 35, Zeilen 18,19 Seite 35, Zeilen 21-30 -----	1-9
X	WO 03/015515 A (BAYER CROPSCIENCE AG; WACHENDORFF-NEUMANN, ULRIKE; MAULER-MACHNIK, AST) 27. Februar 2003 (2003-02-27) Seite 1, Absatz 4 – Seite 4, Zeile 10 Seite 28, Zeile 10 – Seite 30, Zeile 2 ----- -/-	1-9

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- ° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Aussistung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. April 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29/04/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL – 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Marie, G

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP2004/014287

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  Betr. Anspruch Nr.
X	WO 00/56156 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; BRETSCHNEIDER, THOMAS; FISCHER, REINER; ERDE) 28. September 2000 (2000-09-28) Seite 1, Zeilen 4-7 Seite 17; Verbindungen IIA, IIK Seite 37, Zeile 25 – Seite 39, Zeile 2 Seite 39, Zeilen 14-16 Ansprüche 1-6 -----
X	WO 03/070000 A (BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT; ANDERSCH, WOLFRAM; ERDELEN, CHRI) 28. August 2003 (2003-08-28) Ansprüche 1-5 Seite 22, Zeile 14 – Seite 23, Zeile 21 Seite 24, Zeilen 1-16 -----
X	WO 02/056691 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; BRETSCHNEIDER, THOMAS; FUCHS, RAINER; ANDERS) 25. Juli 2002 (2002-07-25) Seite 16, Zeile 20 – Seite 17, Zeile 6 Seite 32, Zeile 28 – Seite 34, Zeile 31 -----
X	CA 2 086 351 A1 (MILES INC) 10. Juli 1993 (1993-07-10) Seite 1, Zeilen 4-6 Seite 11, Zeilen 20-25 Beispiel 12; Verbindung G Seite 48; Tabelle 12 -----

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP2004/014287

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9965313	A	23-12-1999	DE AT AU AU BR CA CN DE WO EP JP NO NZ TR US US US ZA	19829075 A1 278322 T 752045 B2 4607099 A 9911348 A 2335144 A1 1305345 A ,C 59910754 D1 9965313 A1 1089626 A1 2002518302 T 20006327 A 508884 A 200003701 T2 2003149080 A1 6436968 B1 2005026962 A1 200006978 A		23-12-1999 15-10-2004 05-09-2002 05-01-2000 13-03-2001 23-12-1999 25-07-2001 11-11-2004 23-12-1999 11-04-2001 25-06-2002 14-02-2001 25-10-2002 21-05-2001 07-08-2003 20-08-2002 03-02-2005 24-05-2001
WO 03015515	A	27-02-2003	DE BR CA EG WO EP HU JP MX US	10140108 A1 0211973 A 2457570 A1 23362 A 03015515 A1 1423003 A1 0401319 A2 2004538325 T PA04001321 A 2005009703 A1		06-03-2003 21-09-2004 27-02-2003 31-01-2005 27-02-2003 02-06-2004 28-09-2004 24-12-2004 20-05-2004 13-01-2005
WO 0056156	A	28-09-2000	DE AT AU AU BR CN DE EG WO EP ES JP MX NZ PT TR US US ZA	19913174 A1 241904 T 760003 B2 3166800 A 0009284 A 1345182 A ,C 50002452 D1 23116 A 0056156 A1 1164847 A1 2194707 T3 2002539228 T PA01009564 A 514361 A 1164847 T 200102705 T2 2004082650 A1 6716874 B1 200106801 A		28-09-2000 15-06-2003 08-05-2003 09-10-2000 22-01-2002 17-04-2002 10-07-2003 28-04-2004 28-09-2000 02-01-2002 01-12-2003 19-11-2002 04-06-2002 30-05-2003 31-10-2003 22-04-2002 29-04-2004 06-04-2004 19-08-2002
WO 03070000	A	28-08-2003	DE AU BR CA WO EP	10207242 A1 2003206870 A1 0307834 A 2476818 A1 03070000 A1 1478234 A1		04-09-2003 09-09-2003 07-12-2004 28-08-2003 28-08-2003 24-11-2004
WO 02056691	A	25-07-2002	DE	10134720 A1		25-07-2002

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP2004/014287

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 02056691	A	BR 0206550 A CN 1487790 A EG 23181 A WO 02056691 A1 EP 1359803 A1 JP 2004521888 T US 2004063703 A1 ZA 200305484 A	22-06-2004 07-04-2004 30-06-2004 25-07-2002 12-11-2003 22-07-2004 01-04-2004 06-09-2004
CA 2086351	A1 10-07-1993	AU 652682 B2 AU 3101893 A BR 9300040 A CN 1080474 A ,C JP 5345704 A ZA 9300127 A	01-09-1994 15-07-1993 05-10-1993 12-01-1994 27-12-1993 16-08-1993